

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008541780

WPI Acc No: 1991-045843/199107

XRAM Acc No: C91-019416

XRPX Acc No: N91-035706

**Resin for electrophotographic toners with improved fixing properties -  
comprises metallated vinyl copolymer resin contg. carboxyl gps. and vinyl  
copolymer resin contg. glycidyl gps.**

Patent Assignee: SEKISUI KAGAKU KOGYO KK (SEKI ); MATSUNAGA T (MATS-I)

Inventor: KOSAKA Y; MATSUNAGA T; OKUDO M; SUZUKI T; TANAKA S; MATSUNAGA T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 016

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 412712	A	19910213	EP 90308444	A	19900731	199107 B
CA 2022283	A	19910201				199116
JP 3063661	A	19910319	JP 89199549	A	19890731	199117
JP 3063662	A	19910319	JP 89199550	A	19890731	199117
JP 3063663	A	19910319	JP 89199551	A	19890731	199117
JP 3118552	A	19910521	JP 89255819	A	19890930	199126
JP 3197969	A	19910829	JP 89340467	A	19891226	199141
US 5262265	A	19931116	US 90559286	A	19900730	199347
			US 932101	A	19930108	
EP 412712	B1	19950628	EP 90308444	A	19900731	199530
DE 69020455	E	19950803	DE 620455	A	19900731	199536
			EP 90308444	A	19900731	
US 5492787	A	19960220	US 90559286	A	19900730	199613
			US 932101	A	19930108	
			US 93101785	A	19930803	
			US 95384806	A	19950206	
JP 2510291	B2	19960626	JP 89199551	A	19890731	199630
CA 2022283	C	19960730	CA 2022283	A	19900730	199641
JP 2578218	B2	19970205	JP 89255819	A	19890930	199710
JP 2578230	B2	19970205	JP 89340467	A	19891226	199710
JP 2770991	B2	19980702	JP 89199549	A	19890731	199831

Priority Applications (No Type Date): JP 89340467 A 19891226; JP 89199549 A 19890731; JP 89199550 A 19890731; JP 89199551 A 19890731; JP 89255819 A 19890930; JP 89100551 A 19890731

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; DE 3806595; JP 1044953; JP 1145662; JP 62194260; US 4426433

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 412712	A		24		
					Designated States (Regional): DE FR GB
US 5262265	A		14	G03G-009/08	Cont of application US 90559286
EP 412712	B1	E	25	G03G-009/087	
					Designated States (Regional): DE FR GB
DE 69020455	E			G03G-009/087	Based on patent EP 412712
US 5492787	A		13	C08L-033/02	Cont of application US 90559286
					Div ex application US 932101
					Cont of application US 93101785
					Div ex patent US 5262265
JP 2510291	B2		7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3063663
JP 2578218	B2		8	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3118552
JP 2578230	B2		6	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 3197969

JP 2770991 B2 6 G03G-009/087 Previous Publ. patent JP 3063661  
CA 2022283 C G03G-009/087

Abstract (Basic): EP 412712 A

A resin compsn. for toners comprises a resin (I) contg. carboxyl gps. and a resin (II) contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. (I) is obtd. by a reaction between a multivalent metal cpd. and copolymer (a), copolymer (a) being obtd. from a styrene type monomer, a (meth)acrylic ester monomer and a vinyl type monomer contg. carboxyl gps. (II) is copolymer (b) obtd. from a vinyl type monomer contg. glycidyl or beta-methylglycidyl gps. and another vinyl type monomer.

USE/ADVANTAGE - Provides a resin compsn. for toners used in the development of electrostatic images in electrophotographic imaging processes. The toners posses excellent offset resistance characteristics over a wide range of fixing temps., and have, in addn. excellent fixation and blocking resistance, and are greatly improved with respect to roller fouling. The toners are able to stably retain electrical charges, permit the formation of sharp images without fog and are suitable for use in electronic copying machines employing hot roller fixing processes at both high and low roller speeds. (24pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 412712 B

A resin compsn. for toners which comprises as principal components, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups., wherein said resin (A) is obtainable by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said copolymer alpha, being obtainable from a styrene type monomer (a), a (meth)acrylic ester monomer (b), and a vinyl type monomer (c) containing carboxyl groups, and said resin (B) is copolymer beta obtainable from a vinyl type monomer (d) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups and another vinyl type monomer (e).

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5262265 A

Electrostatic images are developed by a hot roller fixing process using a toner contg. a resin compsns. consisting of (A) 100 pts. wt. resin contg. COOH obtd. by reacting (a) a multivalent metal cpd. being an acetate or an oxide of an alkaline earth or gp. 2b metal and (b) a copolymer obtd. from styrene, (meth)acrylic ester and a vinyl monomer contg. COOH and (B) 1-50 pts. wt. resin contg. (beta-Me)glycidyl and d) up to 100 wt.% of another vinyl monomer. The melt flow rate of both resins is at least 0.1g/10 min (150 deg. C, 1,200g load).

The glass transition temp. of both resins is pref. at least 40 deg. C. The mol. wt. of resin (A) is 50,000-500,000 and of resin (B) 10,000-500,000.

ADVANTAGE - The toner has good offset resistance, esp. over a wide range of temp., good fixation property and good blocking resistance. (Dwg.0/0)

US5492787 A toner used in the development of electrostatic images comprising a resin composition which provides reduced roller fouling and improved offset resistance characteristics, which composition comprises, a resin (A) containing carboxyl groups and a resin (B) containing glycidyl or beta-methylglycidyl groups,

wherein said resin (A) is obtained by a reaction between a multivalent metal compound (m) and copolymer alpha, said multivalent metal compound (m) is at least one selected from the group consisting of an acetate alkaline earth metal, an oxide of an alkaline earth metal, an acetate of a Group IIb metal and an oxide of a Group IIb

metal, and said copolymer alpha being obtained from a styrene monomer (a), a (meth)acyclic ester monomer (b), and vinyl monomer (c) containing carboxyl groups, and

said resin (B) is copolymer beta obtained from a vinyl monomer (d) containing glycidyl or beta-methyl-glycidyl groups and another vinyl monomer (e), said resin (B) contained in an amount in the range of 1-50 parts by weight for every 100 parts by weight of said resin (A).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-63663

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月19日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08 325

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 トナー用樹脂組成物及びトナー

⑯ 特 願 平1-189551

⑰ 出 願 平1(1989)7月31日

⑱ 発 明 者	奥 戸 正 純	滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259番地
⑱ 発 明 者	田 中 進	滋賀県甲賀郡甲南町新治1384番地の6
⑱ 発 明 者	松 永 隆 善	滋賀県大津市野郷原1丁目18番60号
⑱ 発 明 者	鈴 木 卓 夫	滋賀県甲賀郡水口町大字泉1259番地
⑲ 出 願 人	横水化学工業株式会社	大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発明の名称

トナー用樹脂組成物及びトナー

特許請求の範囲

1. スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシ基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応させて得られ、そのガラス転移点が40℃以上で残存カルボキシ基を有する樹脂(A)、

グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体であって、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が50重量%以上でその重量平均分子量が5万以上の樹脂(B)、

上記樹脂(A)100重量部と樹脂(B)1〜30重量部とを、主要成分として含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

2. 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を含有することを特徴とするトナー。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真等において、静電荷像の現像に使用するトナー用樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いたトナーに関する。

(従来の技術)

電子写真等において、静電荷像を現像する方法として、乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散含有させたトナーと呼ばれる摩擦帯電性の微粉末現像剤が用いられる。

通常、摩擦によって帯電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して融着性を有する加熱ローラーで定着される。

このようなトナーには、定着温度範囲が広く、耐オフセット性(加熱ローラーその他クリーニングローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、

耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。

従来、この種のトナー用樹脂組成物及びトナーとして、カルボキシル基を有する重合体と多価金属化合物とを反応させてなる金属イオン架橋樹脂を用いることが提案されている(特開昭57-178250号公報及び特開昭61-110155号公報参照)。

(発明が解決しようとする課題)

かかる従来のトナー用樹脂組成物及びトナーは、上記した諸性能が比較的良好であるが、特に広い定着温度範囲での耐オフセット性がまだ不充分である。特に、オフセットをより効果的に防止するために、定着用の加熱ローラーにクリーニングローラーを付設する場合があるが、トナーがこのクリーニングローラーに堆積し、所謂ローラー汚れ現象が発生するという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、広い定着温度範囲で

の耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性や耐ブロッキング性を有し、さらにローラー汚れ現象が大幅に改良されるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明のトナー用樹脂組成物は、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応させて得られ、そのガラス転移点が40℃以上で残存カルボキシル基を有する樹脂(A)100重量部と、グリンジル基又はβ-メチルグリンジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体とあって、上記グリンジル基又はβ-メチルグリンジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が50重量%以上でその重量平均分子量が5万以上の樹脂(B)1~30重量部とを、主要成分として含有することを特徴とする。

また、本発明のトナーは、上記トナー用樹脂組成物を含有することを特徴とする。

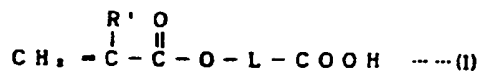
本発明において、樹脂(A)に用いるスチレン系単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン等が挙げられる。これ等の中でもスチレンが好ましい。

また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステ

アリル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、α-クロロアクリル酸メチル等が挙げられる。これ等の中でも、メタクリル酸メチル

(メタ)アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

また、カルボキシル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、α-エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、β-メチルクロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、及び下記的一般式で示されるキエステル化合物等が挙げられる。



(ただし、(1)式中、Lは分子鎖中にエステル結合を有する炭素数3以上の2価の結合基を表し、R'は水素原子又はメチル基を表す。)

上記のキエステル化合物は、水酸基を有する(メタ)アクリル酸の誘導体と、琥珀酸、マロン酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸もし

くはフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とのエステル化反応によって得られる。なお、上記ジカルボン酸は、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基等によって水素原子が置換されていてもよく、また酸無水物であってもよい。

このような半エステル化合物としては、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、琥珀酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、グルタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル等が挙げられる。

また、多価金属化合物の金属としては、Ca、Ag、Ba、Mg、Cs、Sr、Be、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Se、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni等が挙げられる。これ等の金属の中でもアルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、特にMg及びZnが好ましい。

ように共重合する。

スチレン系単量体成分の含有率が40重量%よりも少なくなると、トナーの粉砕性が悪化することがある。また、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が4重量%よりも少なくなると、トナーの定着性が悪化することがある。また、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分の含有率が1重量%よりも少なくなると、多価金属化合物及び樹脂(B)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。一方、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分の含有率が20重量%よりも多くなると、トナーの環境依存性が悪化すること(例えば、高温高湿下での帯電安定性や耐ブロッキング性の低下など)がある。

上記共重合体に多価金属化合物を反応させるには、好ましくは共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度に加熱して反応を行う。そして、その後溶剤を留去し樹脂

これ等の多価金属化合物としては、亜鉛化合物、塩素酸塩、臭化物、炭化物、酸化物、水酸化物、砒化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化合物、テルル化合物、窒化物、硝酸塩、磷化合物、ホスフィン酸塩、磷酸塩、炭酸塩、オルト磷酸塩、砷酸塩、碲酸塩、メチル化合物やエチル化合物などの低級アルキル金属化合物等が挙げられる。これ等の中でも硫酸塩及び酸化物が好ましい。

樹脂(A)において、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合及び界面重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により得ることができる。この場合、一般に、スチレン系単量体成分の含有率が40~95重量%、好ましくは60~90重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の含有率が4~40重量%、好ましくは10~40重量%、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分の含有率が1~20重量%、好ましくは2~10重量%となる

(A)を製造する。場合によっては、共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤とともに系内に分散させておいてもよい。また、共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られた共重合体に多価金属化合物を混合し、ロールミル、ニーダー、押出機等を用いて適当な温度で熔融混練して樹脂(A)を製造してもよい。

多価金属化合物は、カルボキシル基を有するビニル系単量体成分に対するモル比が0.1~1となる量を使用して反応させるのが好ましい。多価金属化合物のモル比が0.1よりも小さくなると、上記カルボキシル基を有するビニル系単量体成分との反応が不充分となりトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがある。また、加熱反応温度は、一般に100~200℃が好ましい。

本発明において、樹脂(B)に用いるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸グリ

シジル、(メタ)アクリル酸 $\beta$ -メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と共重合させるその他のビニル系単量体としては、前記樹脂(A)に用いるスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系単量体もしくはスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との両方を使用するのが好ましい。

樹脂(B)において、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体は、増粘重合、懸濁重合、乳化重合及び塊状重合など従来公知の一段階の重合方法又は二段階の重合方法により製造することができる。この場合、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有する

ビニル系単量体成分の含有率が50重量%以上となるように共重合するのが好ましい。グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が50重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が現れないことがある。

上記の方法により製造される樹脂(A)と樹脂(B)とは、ガラス転移温度がいずれも40℃以上であるのが好ましい。ガラス転移温度が40℃より低い場合は、トナーの耐ブロッキング性や流動性が悪化することがある。また、樹脂(A)の重量平均分子量は5万~50万の範囲が好ましく、樹脂(B)の重量平均分子量は5万以上が好ましく、さらに5万~30万の範囲が好ましい。樹脂(B)の重量平均分子量が、5万よりも小さくなると、ローラー汚れの改良効果が小さくなる。

本発明においては、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより、トナー用樹

脂組成物とする。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、残存カルボキシ基の量、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基の量によって変わるが、一般に樹脂(A)100重量部に対し樹脂(B)が1~30重量部の範囲が好ましく、さらに2~10重量部の範囲が好ましい。樹脂(B)が1重量部より少ないと樹脂(A)との反応が不充分で、トナーの耐オフセット性の改善効果が現れないことがある。一方、樹脂(B)が30重量部より多くなるとローラー汚れの改良効果が小さくなる。

特に、樹脂(B)の重量平均分子量は比較的大きく、樹脂(B)におけるグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率は比較的多く、樹脂(B)の配合量は比較的少なくするのが、耐オフセット性及びローラー汚れ防止に効果的である。

樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練するには、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉砕しこれをリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合す

るか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とをロールミル、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100~200℃の温度で熔融混練し、冷却して微粉砕するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉砕してもよい。かくして、本発明のトナー用樹脂組成物が製造される。

なお、本発明のトナー用樹脂組成物には、本発明の目的を達成し得る範囲内で、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂その他の添加剤が混合されていてもよい。

本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上記樹脂(A)と樹脂(B)との微粉砕物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤をリボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂(A)と樹脂(B)とに、カーボ



ンブラック等の着色剤その他必要に応じて従来公知のトナー添加剤を混合し、これをローラー、ニーダー、押出機等を用いて、例えば100～200℃の温度で熔融混練し、冷却して散粉砕する。かくして、本発明のトナーが製造される。(作用)

本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、構成成分として、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体とカルボキシル基を有するビニル系単量体との共重合体に多価金属化合物を反応(金属イオン架橋)させて得られ、そのガラス転移点<sup>ア</sup>が40℃以上で残存カルボキシル基を有する樹脂(A)を含有するので、前記従来のトナーと同様に良好な耐オフセ<sup>ア</sup>性、定着性及び耐ブロッキング性を有する。

さらに、構成成分として、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体であって、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が

重量平均分子量21万、ガラス転移点52℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-1を製造した。

なお、重量平均分子量はゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定した。また、ガラス転移点は差動走査熱量計(DSC)により測定した。

#### 樹脂(A)の製造例2

スチレン成分80重量%とメタクリル酸ブチル成分18重量%とアクリル酸成分2重量%とからなる共重合体100重量部と酢酸カルシウム0.7重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量25万、ガラス転移点67℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-2を製造した。

#### 樹脂(A)の製造例3

スチレン成分85重量%とアクリル酸ブチル成分12重量%とメタクリル酸成分3重量%とからなる共重合体100重量部と、酸化マグネシウム0.6重量部とを、製造例1と同様にして反応させ、重量平均分子量18万、ガラス転移点61℃の残存カルボキシル基を有する樹脂(A)-3を製造した。

50重量%以上でその重量平均分子量が5万以上の樹脂(B)を、上記樹脂(A)100重量部に対し1～30重量部含有しており、この樹脂(B)のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基は、上記樹脂(A)の残存カルボキシル基と加熱時に良好に反応(架橋反応)する。それゆえ、トナーの製造過程及びトナーの使用過程で樹脂(A)と樹脂(B)との(架橋)反応が進行して樹脂の分子量が増大するためと推察されるが、前記従来のトナーに比べ耐オフセット性が改善されるとともに、ローラー汚れが大幅に改良される。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

#### 樹脂(B)の製造例1

スチレン成分75重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とメタクリル酸メチル成分10重量%と環状酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル成分5重量%とからなる共重合体100重量部と、酸化亜鉛0.7重量部とをトルエン溶液中で2時間攪拌反応させた後、トルエンを留去し、

#### 樹脂(B)の製造例1

メタクリル酸グリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとを、トルエン溶液中にて重合開始剤アゾイソブチロニトリルの存在下で2.5時間重合反応させた後、トルエンを留去し、メタクリル酸グリシジル成分55重量%とスチレン成分35重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量22万、ガラス転移点52℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-1を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例2

メタクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分60重量%とスチレン成分25重量%とメタクリル酸ブチル成分15重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量17万、ガラス転移点55℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-2を製造した。

#### 樹脂(B)の製造例3

アクリル酸グリシジルとスチレンとを、製造

例1と同様にして重合反応させ、アクリル酸グリシジル成分70重量%とスチレン成分30重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量12万、ガラス転移点50℃のグリシジル基を有する樹脂(B)-3を製造した。

#### 樹脂(B')の製造例1

メタクリル酸グリシジルとスチレンとアクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分30重量%とスチレン成分55重量%とアクリル酸ブチル15成分重量%とからなる共重合体で、重量平均分子量2万、ガラス転移点57℃のグリシジル基を有する樹脂(B')-1を製造した。

#### 樹脂(B')の製造例2

メタクリル酸グリシジルとスチレンとメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルとを、製造例1と同様にして重合反応させ、メタクリル酸グリシジル成分5重量%とスチレン成分75重量%とメタクリル酸メチル成分10重量%とアクリル酸ブチル成分10重量%とからなる共重合体で、

着が可能であった。

また、定着用の加熱ローラーの設定温度を170℃に設定して得られた画像について、定着性を測定した。この定着性は、画像を堅牢度試験機で磨り、これをマクベス濃度計で画像の残存率で示した。その結果、定着性は93%で良好であった。

さらに、2万枚連続して複写を行った後、クリーニングローラーの汚れを目視で1(最良)～5(最悪)の5段階で評価したところ、その評価の結果は2で良好であった。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明であった。

以上の結果をまとめて第1表に示す。なお、表の樹脂組成において、多価金属イオン(多価金属化合物)は、樹脂(A)を構成する共重合体100重量部に対する多価金属化合物の配合部数で示している。

#### 実施例2

樹脂(A)-2、100重量部と樹脂(B)-2、7重

重量平均分子量15万、ガラス転移点60℃のグリシジル基を有する樹脂(B')-2を製造した。

#### 実施例1

樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B)-1、6重量部とカーボンブラック(ダイヤブラック38:三度化成社製)5重量部とを170℃で10分間ロール混練し、冷却後微粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕して平均粒度が11 $\mu$ mのトナーを製造した。

このトナー10gを100 $\mu$ mビーカーに取り、60℃の恒温槽中に24時間放置し、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真装置(8-B1:2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。この定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを起こさずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は160℃～240℃で広い温度範囲で良好な定

着部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 実施例3

樹脂(A)-3、100重量部と樹脂(B)-3、15重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例1

樹脂(A)-1、100重量部と樹脂(B')-1、6重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。

その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例2

樹脂(A)-2、100重量部と樹脂(B')-2、15重量部とを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。

その結果を第1表にまとめて示す。

#### 比較例3

樹脂(A)-1 100重量部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。

その結果を第1表にまとめて示す。

第1表

		実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		比較例2		比較例3	
配合	樹脂の種類 樹脂の配合量(重量部)	(A)-1 100	(B)-1 6	(A)-2 100	(B)-2 7	(A)-3 100	(B)-3 15	(A)-1 100	(B)-1 6	(A)-2 100	(B)-2 7	(A)-1 100	- -
樹脂 の 組成	スチレン	75	35	80	25	85	30	75	55	80	75	75	-
	メタクリル酸メチル	10	-	-	-	-	-	10	-	-	10	10	-
	アクリル酸ブチル	10	10	-	-	12	-	10	15	-	10	10	-
	メタクリル酸ブチル	-	-	18	15	-	-	-	-	18	-	-	-
	アクリル酸	-	-	2	-	-	-	-	-	2	-	-	-
	メタクリル酸	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
	アクリル酸グリシジル	-	-	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
	メタクリル酸グリシジル	-	55	-	60	-	-	-	30	-	5	-	-
	硬脂酸モノメタクリロイルオキシエチル	5	-	-	-	-	-	5	-	-	-	5	-
	Mg <sup>2+</sup> (酸化マグネシウム)	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
物 性	Ca <sup>2+</sup> (酸化カルシウム)	-	-	0.7	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-
	Zn <sup>2+</sup> (酸化亜鉛)	0.6	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	0.6	-
	樹脂のガラス転移点(℃)	62	52	67	55	61	50	62	57	67	68	62	-
性 能	樹脂の重量平均分子量( $\times 10^{-4}$ )	21	22	25	17	18	12	21	2	25	15	21	-
	耐ブロッキング性	良好		良好		良好		良好		良好		良好	
	定着温度範囲(℃)	160~240		160~240		160~240		170~230		160~230		160~210	
	定着性(%)	93		95		95		93		95		94	
	ローラー汚れ(5段階評価)	2		2		2		3		5		5	

## (発明の効果)

上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、残存カルボキシル基を有する特定の樹脂(A)とグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有する特定の樹脂(B)とを特定量含有しており、それにより広い定着温度範囲での耐オフセット性に優れ、しかも良好な定着性及び耐ブロッキング性を有し、さらにローラー汚れ現象が大幅に改良される。また、トナー粒子の荷電状態は安定であり、得られた画像はかぶりが一切なく鮮明である。

したがって、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速に至る加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 馨

THIS PAGE BLANK (USPTO)